

文章编号:1007-2780(2017)06-0443-12

溶液法氧化物薄膜晶体管的印刷制备

钟云肖, 谢 宇, 周尚雄, 袁炜健, 史沐杨, 姚日晖

宁洪龙*, 徐 苗, 王 磊, 兰林锋, 彭俊彪

(华南理工大学 高分子光电材料与器件研究所 发光材料与器件国家重点实验室
材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:溶液法印刷制备电子器件因具有绿色环保、低成本、流程简单、柔性好和适应性强等优良特性,受到世界各个国家的重视,尤其高性能薄膜晶体管是平板显示和消费电子行业的基石,更成为了研究的热点。本文综述了基于溶液法氧化物薄膜晶体管印刷制备的最新研究进展,详细讨论了印刷氧化物薄膜晶体管结构优化、半导体层材料、电极层材料和绝缘层材料以及相关前驱体选择等,指出了提升器件性能的关键,明确了器件后处理与稳定性的关系。最后,本文总结了氧化物薄膜晶体管在印刷制备和应用过程中存在的问题以及发展前景。

关键词:溶液法;氧化物薄膜晶体管;印刷制备;前驱体;后处理

中图分类号:TN321⁺.5 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173206.0443

Oxide semiconductor thin film transistor device print fabrication based on solution method

ZHONG Yun-xiao, XIE Yu, ZHOU Shang-xiong, YUAN Wei-jian,
SHI Mu-yang, YAO Ri-hui, NING Hong-long*, XU Miao,
WANG Lei, LAN Lin-feng, PENG Jun-biao(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices,
State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In recent years, solution method for electronic device print fabrication has garnered increasing interest and attention due to their green, low-cost, simple process, flexible and good adaptive,

收稿日期:2016-12-12; **修订日期:**2017-02-13.

基金项目:国家自然科学基金重大集成项目(No. U1601651); 国家重点基础研究发展规划项目计划(No. 2015CB655004); 国家重点研发计划专项项目(No. 2016YFB0401504; No. 2016YFF0203603); 广东省自然科学基金资助项目(2016A030313459); 广东省科技计划项目(No. 2014B090915004; No. 2015B090914003; No. 2016A040403037; No. 2016B090907001; No. 2016B090906002); 中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2015ZP024; No. 2015ZZ063)

Supported by NSFC (No. U1601651); National Key Basic Research and Development Program of China (No. 2015CB655004); Founded by MOST, National Key R&D Program of China(No. 2016YFB0401504; No. 2016YFF0203603); Guangdong Natural Science Foundation(No. 2016A030313459); Science and Technology Project of Guangdong Province(No. 2014B090915004; No. 2015B090914003; No. 2016A040403037; No. 2016B090907001; No. 2016B090906002); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2015ZP024; No. 2015ZZ063)

* 通信联系人, E-mail: ninghl@scut.edu.cn

particularly in high-performance oxide semiconductor thin film transistor in flat panel display and consumer electronics industries. This review reported latest progresses of print oxide semiconductor TFT including structure optimization, semiconductor layer material, electrode layer material, insulating layer material and associated precursor selection. The relationship between device stability and post-treatment is described clearly, and the key of performance promotion is found. Moreover, several personal insights on the existing challenges and future research direction of print oxide semiconductor TFT are considered based on current advances.

Key words: solution processes; oxide semiconductor thin film transistor; print fabrication; precursors; post-treatment

1 引言

21 世纪是信息时代,人们生活已经离不开各种信息设备,从而推动了有源矩阵液晶显示器和有机发光二极管显示器为代表的平板显示(Flat Panel Display, FPD)产业的飞速发展。薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)作为像素中的开关元器件,和存储电容一起组成了显示的驱动电路,从而实现 FPD 大尺寸、超高清和全彩高刷新信息显示。

为了满足对 FPD 性能更高和成本更低的要求,及更好地适应柔性和 3D 等新型显示的新需求,人们对 TFT 背板的要求也越来越高。TFT 有源层最初的半导体材料是 CdS 或 CdSe,后来氢化非晶硅和低温多晶硅成为了主流,但仍有诸多问题存在,如非晶硅的 TFT 器件有场效应迁移率低,光敏感和稳定性差等问题;低温多晶硅有大面积制备工艺复杂,均匀性差等问题。近年来,基于金属氧化物半导体的 TFT 因其性能优秀而备受关注。目前,大多数金属氧化物 TFT 制备多采用真空法,获取的 TFT 电学性能表现优异,工艺也较为成熟。但真空法靶材利用率低和成本高,耗时长和灵活性小。而溶液法由于具备加工成本低、工艺简单、大面积生产方便等优点,在近几年引起了广泛的关注。

2 材料与结构

薄膜晶体管是一种具有三端场效应器件,绝缘层嵌入半导体层和栅电极层之间,通过在半导体层上靠近绝缘层的界面施加一定的栅压,从而实现从源漏电极的载流子电流调制,见图 1。根

据栅极,可分为底栅和顶栅结构;根据源漏极,可分为底接触和顶接触结构。相较其他结构,底栅顶接触制作工艺较简单,故显示 TFT 器件主要采用此结构。

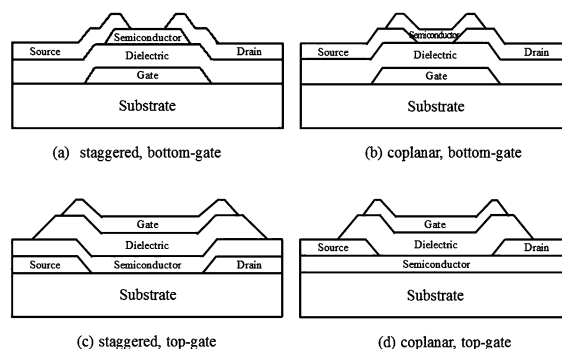


图 1 四种常见 TFT 结构

Fig.1 4 type TFT structures

TFT 器件制备有多种方法,例如:化学气相沉积法(CVD)、磁控溅射法(Sputter)、分子束外延法(MBE)、脉冲激光沉积法(PLD)和蒸镀等。商业化的大部分是物理气相沉积(PVD),但溶液法印刷制备显示出了强大生命力和快速发展的趋势。本文主要介绍用溶液法氧化物薄膜晶体管的印刷制备。

溶液法目前以凝胶法为主,通过有机溶剂溶解金属醇盐得到前驱体溶液,将其旋涂或打印形成功能薄膜,再经过后处理,除去多余的有机溶剂和水分;除了氧化物半导体本身的性质之外,影响器件性能的关键因素包括:前驱体溶液的配比、旋涂的转速、时间和次数以及后处理的时间和温度等。

2.1 有源层制备

2.1.1 型氧化物半导体

目前基于 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的离子 n 型氧化物半

导体是研究得最为广泛的。氧化物半导体中导带最小值来源于金属阳离子空的 s 轨道的空间重叠,而其常取决于元素主量子数(n),故有 $(n-1)d10ns0$ 电子结构的重金属阳离子的重叠程度较大^[1]。 In^{3+} 和 Sn^{4+} 离子有相同的电子构型 $[\text{Kr}](4d)10(5s)0$,这种结构方便提供高速的载流子传导通道,见图 2^[2]。

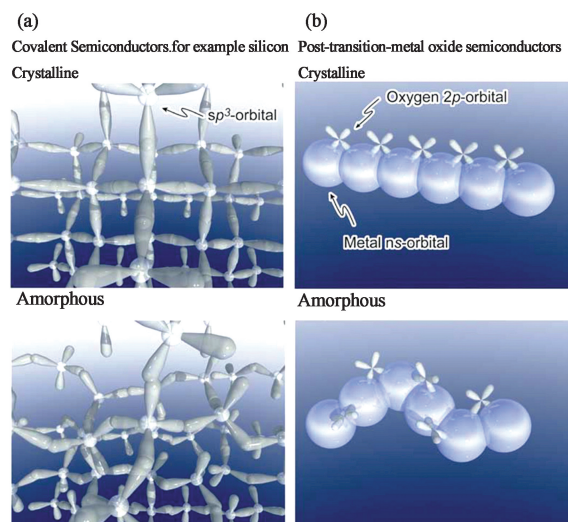


图 2 (a)硅的结晶与非晶结构对比,(b)结晶氧化物和非晶氧化物对比^[2]

Fig.2 Schematic representation of (a) directional covalent bonds in silicon, and (b) non-directional spherical s orbitals overlapping with their neighbors in oxide semiconductors^[2].

由图 2 可知氧化物半导体球形 s 轨道与相邻原子的轨道重叠,其可以保障非晶态也有较高的载流子传输效率,其差异明显小于硅基半导体。

目前溶液法制备 TFT 常用的氧化物半导体包括 In-Zn-O ^[3]、 In-Ga-Zn-O ^[4-5]、 Zn-Sn-O ^[6-7] 和 Ga-Zn-O ^[8]。研究表明, In 或者 Sn 含量的增加会提升 TFT 器件的场效应迁移率(μ_{FE}),因此时 s 轨道在空间重叠会增加。另外因 Zn 或 Ga , In 和 Sn 有较小的氧空位形成能,有助于形成氧空位并释放额外的自由电子,从而有额外的自由载流子产生,见图 3^[9]。

合适的载流子密度是有效地控制关态电流的关键之一。过高的 In 或 Sn 含量会导致高浓度载流子,导致高关态电流和负阈值电压漂移,故常加入 Ga ^[9], Hf ^[10], Y ^[11] 和 Mg ^[12] 等载流子抑制元素,与与氧原子形成强键结合,从而保证高迁移率

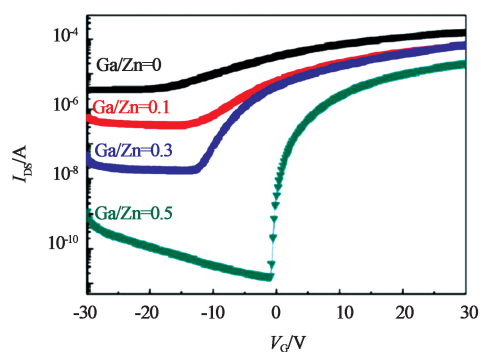


图 3 Ga 含量对 IGZO TFTs 转移特性的影响^[9]

Fig.3 Transfer characteristics of solution-processed IGZO TFTs with respect to the Ga content^[9].

和低漏电 TFT 器件的实现。

2.1.2 多层 n 型氧化物半导体

多层复合氧化物半导体结构有助于实现高性能 TFT 器件,主要是调节和补偿不同氧化物层在载流子传输方面的缺陷。当载流子从电极注入时,其在多层沟道层传导是高场效应迁移率的来源,因此可以通过优化低迁移率和高迁移率半导体材料的组合来调节器件的阈值电压和场效应迁移率。溶液法制备多层氧化物结构不仅可以非真空组合不同材料,而且可以改善单层薄膜致密度的缺陷,从而提升器件稳定性^[13],见图 4。对比

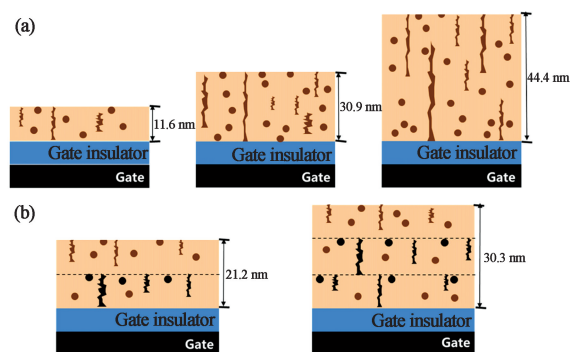


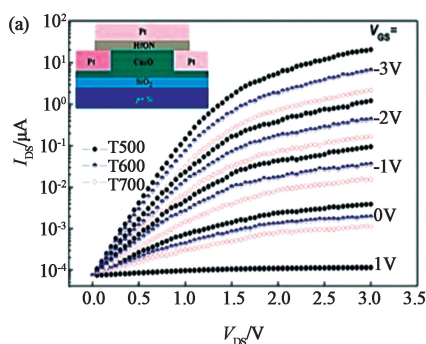
图 4 (a)不同浓度旋涂单层 IGZO 薄膜(0.1、0.3 和 0.5 mol/L)(b)0.1 mol/L 溶液多次旋涂 IGZO 薄膜^[15]

Fig.4 Cross-sectional schematic diagrams of (a) single layer IGZO grown using 0.1, 0.3 and 0.5 mol/L solutions, and (b) double and triple multilayers grown with 0.1 mol/L solutions filling the interfacial pores and pin-holes^[15].

同型堆栈活性层 IGZO/IGZO, 异型堆栈活性层 ZTO/IGZO 也在得到研究^[14]; 顶层的 ZTO 薄膜不仅可使电子传导通道的 IGZO 薄膜更加致密, 而且保护下层的 IGZO 免于背沟道蚀刻(BCE)的损伤。

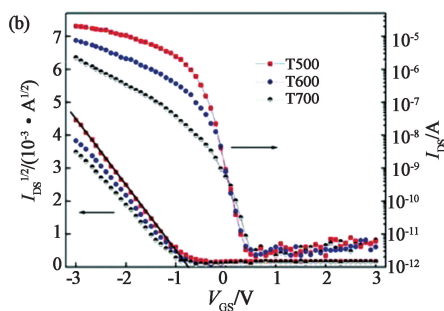
2.1.3 p 型氧化物半导体

大部分高性能金属氧化物是电子传输特性的 n 型半导体, 如 ZnO 和 In_2O_3 等; 如何获得高性能空穴传输的 p 型金属氧化物半导体是非常具有挑战性的^[16]。借鉴 n 型金属氧化物的研究经验来开拓其体系^[17-18], Cu_2O 和 SnO 成为主要候选材料。常规 p 型氧化物半导体是采用 PLD 制备, 迁移率最高可达 $4.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关比高达为 10^6 , 具体见图 5^[19-20]。



(a) 输出特性

(a) Output characteristics



(b) 转移特性

(b) Transfer characteristics

图 5 Cu_2O TFT

Fig.5 Cu_2O TFT

因 $\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO}$ 为多相共存溶液体系, 易产生副反应, 生成杂质和缺陷后阻碍空穴载流子有效远程传输; 故保障符合化学计量比的 Cu_2O 是溶液法制备的高质量薄膜的关键^[21]。Nagai 等人采用 EDTA 和二丁胺等含铜(II)混合物溶液,

制备出霍尔迁移率为 $4.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 p 型 Cu_2O 薄膜^[22]。

2.2 前驱体的选择

2.2.1 前驱体成份体系

高性能稳定的前驱体是获得致密薄膜的基本条件。Kim 等人在制造 IZO-TFT 器件过程中, 对比了硝酸盐、乙酸盐和氯化物做前驱体^[23-24], 研究表明硝酸盐前驱体可在低温下 ($\sim 200^\circ\text{C}$) 冷凝, 不仅器件性能较好, 而且膜内羟基和碳杂质易被退火过程去除。Jeong 等研究掺 Ga 的 In_2O_3 半导体时发现硝酸盐前驱体的退火温度明显低于酰氯前驱体^[25]。Chang-Ho Choi 等人的研究表明挥发性硝酸铜前驱体制备非晶 In_2O_3 器件, 结果器件在 300°C 退火后迁移率为 $7.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电流开关比为 10^7 , 开启电压为 -5 V ^[26], 接近 PVD 制备水准。

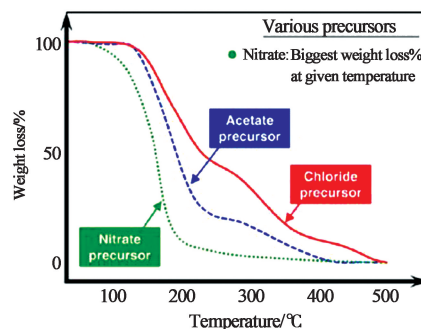


图 6 不同前驱体热重分析结果对比^[23]

Fig.6 Thermogravimetric analyses of different precursors^[23].

2.2.2 杂质去除

溶液法制备过程中, 主要是缩合反应形成金属氧化物(M-O-M)结构, 但金属阳离子也易水解反应产生氢氧根等副产物。常规的方法是通过高温退火去除氢氧化物, 减低薄膜中残存的羟基等化学基团对薄膜微细结构、电性能和稳定性造成不良的影响; 另外一种选择是采用 OH 含量较小的前驱体, 通过掺杂元素与氧形成强键, 从而减少 O-H 键在薄膜的含量。Jeonget 等人发现 Ga 的加入能使得金属氢氧化物含量下降, 从而实现薄膜低温退火^[27]。

2.3 绝缘层

氧化物薄膜晶体管中绝缘层能起到存储电容和防止信号串扰等作用。绝缘层的形貌、取向、表面粗糙度和界面不仅影响器件的转移性能, 而且

影响其稳定性和寿命等。溶液法制备绝缘层的材料常分为:无机介电材料、有机聚合物介电材料以及无机/有机聚合物复合介电材料,例如: Al_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 以及 BaTiO_3 等。Li Xifeng 等人探索了溶液法制备 ZrO_2 绝缘层,采用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和乙二醇单丁醚为主体系,研究了退火温度对器件的影响^[28],发现低退火温度有利于 ZrO_2 非晶结构形成,见图 7。

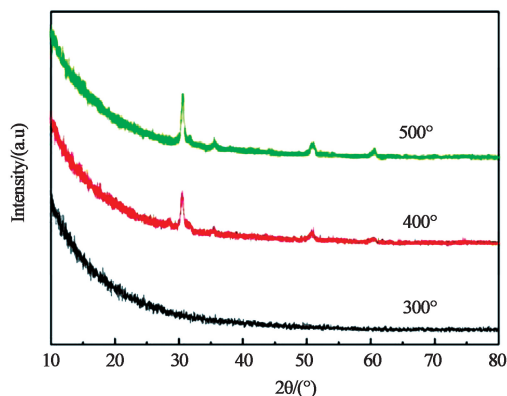


图7 不同退火温度溶液法 ZrO_2 薄膜的 GIXRD 图谱^[28]

Fig.7 GIXRD peaks of spin-coated ZrO_2 films annealed with the different temperatures^[28].

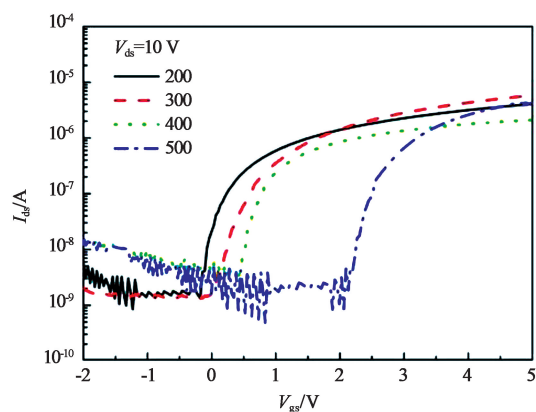


图8 不同退火温度溶液法 ZrO_2 -IGZO TFT 性能^[28]

Fig.8 Transfer characteristics of a-IGZO TFTs with different annealing temperatures^[28].

研究发现溶液法制备的非晶态 ZrO_2 绝缘薄膜 ($\sim 300^\circ\text{C}$ 退火)能够获得较好的器件性能,见图 8。器件阈值电压和亚阈值摆幅分别为 0.1 V 和 0.3 V/decade ,开关比为 10^4 ,饱和迁移率为 $0.8\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,可以满足电子书和液晶显示的要求。

有机聚合物绝缘层因表面粗糙度低、低成本和可低温溶液加工,故也常用作氧化物半导体器件绝缘层,例如:基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚乙烯苯酚、聚苯乙烯、聚乙烯醇、苯并环丁烯等。Hideryuki Kawaguchi 等人采用聚丙烯酸酐乙酯 (PCA) 和聚异氰酸酯 (PI) 形成混合膜作为栅绝缘层,发现可提高单位面积电容 (146 nF/cm^2)、降低器件阈值电压 ($\sim 0.4\text{ V}$) 和低驱动电压工作 (5 V)^[29]。

2.4 电极层

传统的氧化物薄膜晶体管电极多采用 PVD 制备,存在成本高、利用率低、成分固定,需要多个光刻步骤等缺点;溶液法因工艺简单、无需掩模和温度低,具有不可比拟的优势^[30]。常规电极材料金、银、铜和铝等导电性良好,有利于器件信号低的阻抗延迟。铝和铜易氧化,制成溶液需要添加剂,较难实现稳定。目前商业化程度较好的是银墨水和金墨水,但因价格较昂贵,金墨水的应用受到限制;而银墨水导电性高、抗氧化和易制备的特性,促使其应用较广。也有部分透明导电氧化物材料得到研究,例如:ITO 等。Yana Gao 等人使用旋涂源/漏 ITO 电极的全溶液法 IGZO 薄膜晶

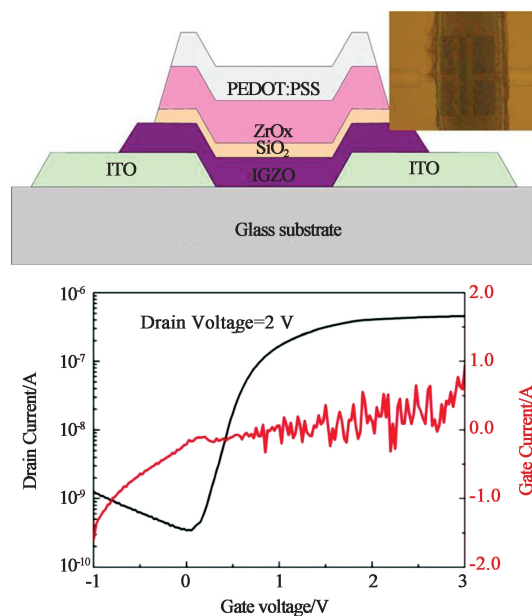


图9 溶液法制备顶栅结构 IGZO TFT 器件的结构图和转移特性图^[31]

Fig.9 Schematic diagram of top gate IGZO TFT structure, inset is optical microscope image, and measured transfer characteristics of the top gate TFTs^[31].

体管器件^[31]; 0.3M 的 ITO 溶液以 2 000 r/min 的转速旋涂 40 s 于玻璃衬底, 在 300℃ 下退火 1 h, 迁移率可达 $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。具体照片和转移特性见图 9。

受湿度和气温等环境因素影响, 溶液法制备氧化物 TFT 电极易产生孔洞, 导致器件性能不稳定, 因此获得高致密度薄膜是技术关键^[32]。

3 器件制备方法

溶液法制备氧化物 TFT 薄膜主要有喷墨印刷、旋涂印刷和丝网印刷等几种方式。

3.1 喷墨印刷

喷墨印刷 TFT 器件, 使用细微喷头, 将特制墨水喷射成细微墨滴, 然后外加偏转电场或者直接移动喷墨头, 使得小墨滴印刷在基板事先设计好的区域, 从而制备 TFT 器件的技术。使用不同特性的墨水可以获得性能不同的 TFT 薄膜^[33], 见图 10。

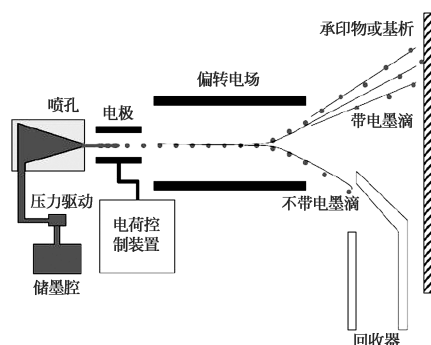


图 10 喷墨印刷示意图^[33]

Fig.10 Schematic of continuous ink-jet printing system^[33]

喷墨印刷技术可实现大面积薄膜均匀制备, 有利于实现薄膜晶体管器件大规模生产; 喷墨印刷技术因适用不同基板、耗时短和成本效率高及不同图形器件的要求, 且对基板要求不高, 是符合工业化生产 TFT 的技术。Zhengchun Liu 等研究了印刷银电极的欧姆接触特性, 发现打印电压可以影响 TFT 器件性能^[34]。

3.2 丝网印刷

丝网印刷 TFT 薄膜是通过刮板挤压特制的电子墨水, 使其在图形化细筛网中流动, 从而实现电子墨水在基板特定区域的印刷。由于设备简

单、成本低廉、操作方便和墨水容量高等, 且可以调节网的几何特征和间距等参数, 故其图形化器件技术受到日益重视。Yulia Galagan 等人研究了丝网印刷制备 TFT^[35], 发现其用于替代 ITO 透明电极大面积制备方面有一定优势。

3.3 旋涂印刷

旋涂印刷制备 TFT 器件: 一般需要提前配制好金属醇盐或其他盐类, 溶解在醇、醚等有机溶剂中形成均匀的前驱体溶液, 经过老化后旋涂; 旋涂大致分为三个步骤: 滴胶、高速旋转和干燥(溶剂挥发), 大部分旋涂器件需退火等后处理实现性能提升或稳定化^[36], 原理见图 11。

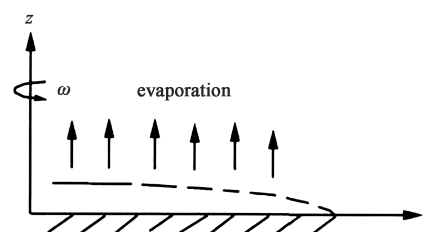


图 11 旋涂印刷示意图^[36]

Fig.11 Schematic illustration of spin-coating^[36]

由于工艺设备简单, 并且成本低廉, 旋涂印刷有望大规模使用。另外通过对旋涂溶液成分的调整, 可以实现定量掺杂, 从而有效地控制器件功能薄膜的成分与结构, 便于掌握材料和器件性能的关系, 故在实验室中研究得到普遍应用。Tomohito Sekine 等人采用银纳米颗粒的电子墨水旋涂印刷制备 TFT 器件, 发现其机械耐久性能较好^[37]。

4 后处理研究

在 TFT 器件初步制备后, 常需要进行后处理来提升性能和稳定化, 主要去处碳等杂质和降低薄膜和界面的缺陷。

常规的氧化物薄膜晶体管器件制备后, 采用高温退火 ($\sim 400^\circ\text{C}$) 以降低缺陷和消除应力等, 但这个过程容易给柔性器件带来损伤和导致不必要的界面扩散。溶液法薄膜晶体管制备根据自身加工的特点常采用低温退火以提升氧化反应的进行彻底和去除碳等杂质污染。溶液法印刷制备的低温退火主要包括: 自蔓延退火、微波和紫外线辅助退火、高压退火等^[15]。

4.1 自蔓延退火

自蔓延退火是利用两种以上的物质反应的生成热实现退火的过程,已经在金属氧化物 In_2O_3 、ZTO、IZO 和 ITO 等中得到成功应用。Bae 等人采用旋涂印刷制备 Al_2O_3 栅极绝缘层后在 250°C 实现了自蔓延退火^[38],见图 12。Keun Ho Lee 等人也利用自蔓延退火将 InO 的后处理温度降到了 200°C ^[39]。

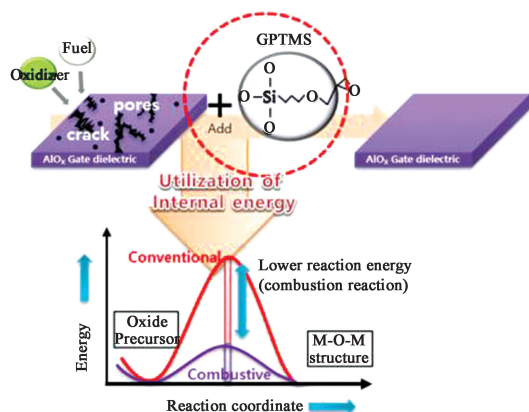


图 12 金属前驱体与有机物混合产生自蔓延退火氧化铝绝缘层的示意图^[15]

Fig. 12 Schematic diagram of the AlO_x gate dielectric prepared by self-combustion of metal precursors mixed with organic compounds^[15].

4.2 微波和紫外线辅助退火

微波和紫外线退火是通过将电磁能转换为热

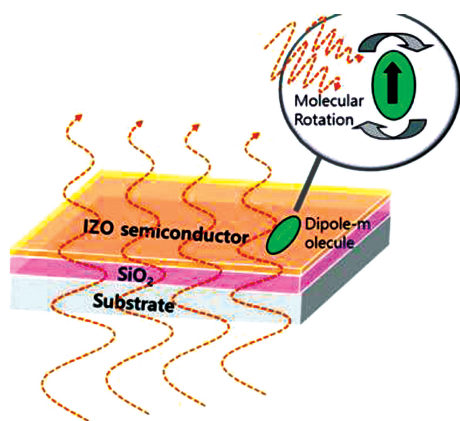


图 13 微波辅助退火的示意图,微波吸收的程度取决于材料内部偶极子的旋转^[15]

Fig.13 Schematic of microwave annealing process, where the degree of microwave absorption depends on the rotation of the dipoles within the materials^[15].

能来实现。因能量转化效率取决于不同材料本身吸收特性,故可以选择性地对器件不同部分的材料退火。目前已经在 ZnO 、IZO、ZTO 和 IGZO 的氧化物薄膜晶体管中得到成功应用,微波辅助退火见图 13。Jae Sang Heo 等人采用水基介质紫外线辅助成功实现 IGZO 低温退火($\leq 150^\circ\text{C}$),并且比纯紫外线退火器件性能提升 30%^[40]。

4.3 高压退火

高压退火为通过外加高压降低材料缺陷和孔隙以及强化原子之间的键合,从而帮助原子跨越激活能垒,加快组织重构;高压将直接影响氧化物薄膜晶体管器件:致密度上升、厚度下降和分解动力学过程等,导致所需的退火温度显著下降^[41],见图 14。

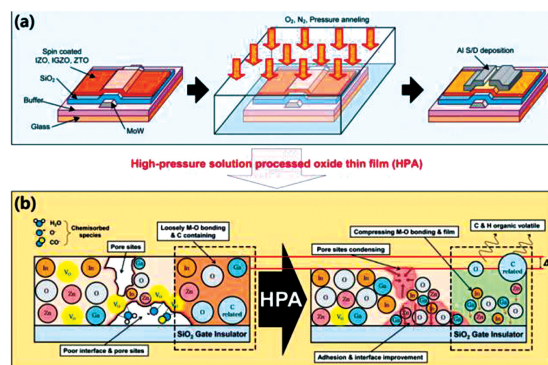
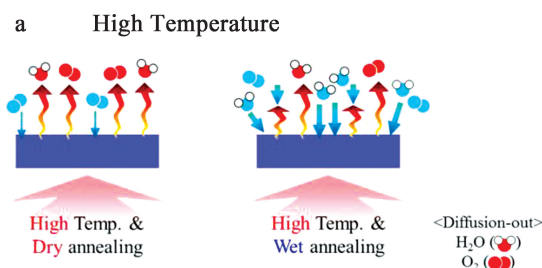


图 14 (a)溶液法制备的 IGZO TFT 高压退火示意图(b)对低温溶液法制备的 IGZO TFT 高压退火的原理示意图^[41]

Fig.14 (a) High pressure annealing for solution-processed IGZO TFTs and (b) schematic illustration of HPA effect on low-temperature solution-processed IGZO films. ^[41]

4.4 湿脉冲退火

Ye Kyun Kim 等人利用湿脉冲退火处理 IGZO 器件,成功降低了退火温度($\leq 150^\circ\text{C}$);且处理后 TFT 具有良好的电气性能和延展性能^[42],见图 15。



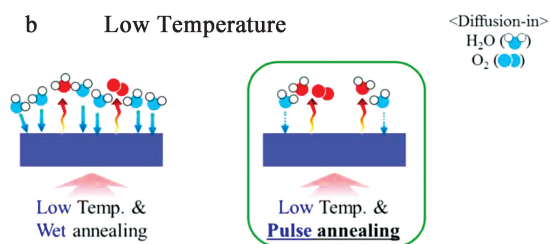
图 15 高温退火与湿脉冲退火对比^[42]

Fig.15 Schematic illustration of oxygen-related gas in/out diffusion mechanisms depending on thermal annealing temperature and gas ambient. (a) High temperature ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$): dry and wet ambient, (b) Low temperature ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$): wet and wet pulse ambient^[42].

图 16 溶液法阳极氧化 AlO_x 栅极绝缘层的 PEN 基板的 AMOLED 器件^[46]

Fig.16 Flexible green AMOLED display driven by a-IGZO TFT backplane^[46].

5 应用领域

溶液法氧化薄膜晶体管印刷制备,由于其性能不断提升,其应用领域也得到极大拓展。

5.1 柔性显示

Bae 等设计了基于塑料柔性基板的氧化物薄膜晶体管显示器^[43],研究表明在低于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后器件有良好的栅压稳定性,迁移率为 $3.14\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,亚阈值摆幅为 158 mV/decade ,开关比达到 10^9 。因 PECVD 制备高质量栅极绝缘层 (SiO_x 和 SiN_x 等)易损伤柔性基板,溶液法 AlO_x 或相关复合材料已经被用作栅极绝缘层^[44-45]。Cao 等研究了 PEN 基板的高性能 a-IGZO 的 TFT 背板的制造:在溶液中对 Al 或其合金阳极氧化,室温下生成,最后制备出 5 in ($1\text{ in}=2.54$

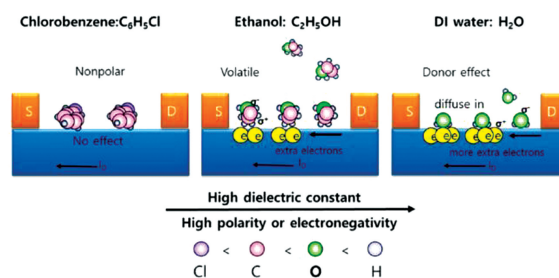
图 17 IGZO TFT 中不同溶剂背沟道效应的示意图^[52]

Fig.17 Schematic diagram of the back-channel effect mechanism of various solvents on solution-processed IGZO TFTs^[52].

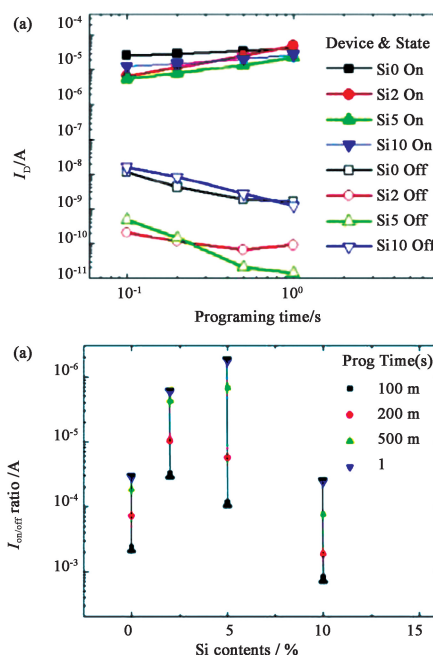


图 18 (a) 使用 IZSiO 沟道的 OfeOx-MTFTs 在 Si 含量(摩尔分数)为 0, 2, 5% 和 10% 时开关态电流的变化趋势,操作电压信号的脉冲持续时间变化范围为 100 ms 到 1 s,开关态操作电压为 $\pm 15\text{ V}$ (b) 不同 Si 含量、不同操作电压信号的脉冲持续时间下 OfeOx-MTFTs 开关比的估算值^[61]

Fig.18 (a) Variation in the programmed IDS of on and off states for the fabricated OfeOx-MTFTs using IZSiO channels with different Si amounts of 0, 2, 5% and 10% (mol fraction), varying the pulse duration of programming voltage signal from 1 s to 100 ms. The programming voltages for the memory on and off states were $\pm 15\text{ V}$ and $\pm 15\text{ V}$, respectively. (b) Summary of the estimated values of memory $I_{\text{on/off}}$ for each fabricated OfeOx-MTFTs versus the incorporated Si amounts at various pulse duration of programming voltage signals^[61].

cm)柔性金属氧化物驱动的底发射 AMOLED 器件^[46],见图 16。

5.2 生物传感器

近年来,氧化物半导体生物传感器因灵敏度高、直接传导、操作简单和成本低,受到研究人员的重视^[47-48];但其也存在对水氧敏感(ZnO 和 SnO₂等),导致水溶剂中应用受到限制^[49-51]。Kim 等研究了非极性氯苯、极性乙醇和去离子水对 IGZO 沟道的吸附作用^[52],发现溶剂的极性和电负性可使额外电子在 IGZO 表面集聚,见图 17。

5.3 非易失性存储器设备

电阻式随机存取存储器(RRAM)有着非易失性、低功耗、运行速度快和结构简单的优点。主要氧化物包括二氧化钛^[53-54]、氧化镍^[55]、氧化锌^[56-57]、氧化铪^[58]和二氧化锰^[59]。Moon 等人采用溶液法制备 ITO/GaZnO/ITO 结构,获得了低工作电流($<100\ \mu\text{A}$)和良好循环耐受(>300 次)^[60];Yoon 等采用 In-Zn-Si-O (IZSiO)半导体,优化 Si 含量后,得到较好的存储性能^[61],见图 18。

另外,从不同基板条件出发,思考非理想情况对实际器件的修正,对氧化物 TFT 的电学性能

进行补充分析,这对溶液法制备此类结构器件有很好的促进作用。

6 结 论

本文介绍了用溶液法氧化物薄膜晶体管的印刷制备相关的材料、器件结构、后处理、加工方法和主要应用领域等。虽然限于研究时间、材料和技术水平,溶液法印刷制备的氧化物薄膜晶体管器件与真空制备相比技术成熟度还有差距,但其在非真空、卷对卷(Roll-to-roll)和柔性基板兼容等方面体现的优势,已经推动研究人员探索新的材料和溶剂体系、匹配的器件结构、低温后处理方法和应用领域等。但是,综合现阶段应用研究发现,溶液法印刷制备氧化物薄膜晶体管还存在如下问题和挑战:(1)溶液法制备器件的材料体系优化;(2)溶液法制备器件的电学性能提升;(3)溶液法制备器件的低温化和柔性化的系统研究方面。

我们相信随着越来越多的学者对其进行深入的研究,在不久的将来溶液法制备氧化物薄膜晶体管的工艺会变得越来越完善,成为制备大面积和低成本薄膜晶体管阵列器件的有效方法。

参 考 文 献:

- [1] HOSONO H. Ionic amorphous oxide semiconductors: material design, carrier transport, and device application [J]. *J. Non Cryst. Solids*, 2006, 352(9/20): 851-858.
- [2] NOMURA K, OHTA H, TAKAGI A, et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors [J]. *Nature*, 2004, 432(7016): 488-492.
- [3] LEE D H, CHANG Y J, HERMAN G S, et al. A general route to printable high-mobility transparent amorphous oxide semiconductors [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(6): 843-847.
- [4] KIM G H, KIM H S, SHIN H S, et al. Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14): 4007-4010.
- [5] KIM G H, SHIN H S, AHN B D, et al. Formation mechanism of solution-processed nanocrystalline InGaZnO thin film as active channel layer in thin-film transistor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(1): H7-H9.
- [6] CHANG Y J, LEE D H, HERMAN G S, et al. High-performance, spin-coated zinc tin oxide thin-film transistors [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, 10(5): H135-H138.
- [7] JEONG S, JEONG Y, MOON J. Solution-processed zinc tin oxide semiconductor for thin-film transistors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(30): 11082-11085.
- [8] PARK W J, SHIN H S, DU A B, et al. Investigation on doping dependency of solution-processed Ga-doped ZnO thin film transistor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(8): 083508.
- [9] KIM G H, JEONG W H, KIM H J. Electrical characteristics of solution-processed InGaZnO thin film transistors depending on Ga concentration [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2010, 207(7): 1677-1679.
- [10] JEONG W H, KIM G H, SHIN H S, et al. Investigating addition effect of hafnium in InZnO thin film transistors

- using a solution process [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(9): 093503.
- [11] SHIN H S, KIM G H, JEONG W H, *et al.* Electrical properties of yttrium - indium - zinc-oxide thin film transistors fabricated using the sol - gel process and various yttrium compositions [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2010, 49(3S): 03CB01.
- [12] KIM G H, JEONG W H, DU A B, *et al.* Investigation of the effects of Mg incorporation into InZnO for high-performance and high-stability solution-processed thin film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(16): 163506.
- [13] KIM K M, JEONG W H, KIM D L, *et al.* Low-temperature solution processing of AlInZnO/InZnO dual-channel thin-film transistors [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2011, 32(9): 1242-1244.
- [14] KIM C H, RIM Y S, KIM H J. Chemical stability and electrical performance of dual-active-layered zinc - tin - oxide/indium - gallium - zinc - oxide thin-film transistors using a solution process [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(13): 6108-6112.
- [15] AHN B Y, JEON H J, SHENG J Z, *et al.* A review on the recent developments of solution processes for oxide thin film transistors [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2015, 30(6): 064001.
- [16] MCCLUSKEY M D, JOKELA S J. Defects in ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106(7): 071101.
- [17] OKAMURA K, NASR B, BRAND R A, *et al.* Solution-processed oxide semiconductor SnO in p-channel thin-film transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(11): 4607-4610.
- [18] PATTANASATTAYAVONG P, THOMAS S, ADAMOPOULOS G, *et al.* p-channel thin-film transistors based on spray-coated Cu₂O films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(16): 163505.
- [19] ZOU X, FANG G J, YUAN L Y, *et al.* Top-gate low-threshold voltage p-Cu₂O thin-film transistor grown on SiO₂/Si substrate using a high- κ HfON gate dielectric [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2010, 31(8): 827-829.
- [20] ZOU X, FANG G J, WAN J W, *et al.* Improved subthreshold swing and gate-bias stressing stability of p-Type Cu₂O thin-film transistors using a HfO₂ high- κ gate dielectric grown on a SiO₂/Si substrate by pulsed laser ablation [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2011, 58(7): 2003-2007.
- [21] MATSUZAKI K, NOMURA K, YANAGI H, *et al.* Effects of post-annealing on (110) Cu₂O epitaxial films and origin of low mobility in Cu₂O thin-film transistor [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2009, 206(9): 2192-2197.
- [22] NAGAI H, SUZUKI T, HARA H, *et al.* Chemical fabrication of p-type Cu₂O transparent thin film using molecular precursor method [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 137(1): 252-257.
- [23] KIM S J, YOON S, Kim H J. Review of solution-processed oxide thin-film transistors [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2014, 53(2S): 02BA02.
- [24] JEONG S, LEE J Y, LEE S S, *et al.* Impact of metal salt precursor on low-temperature annealed solution-derived Ga-doped In₂O₃ semiconductor for thin-film transistors [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(23): 11773-11780.
- [25] JEONG S, HA Y G, MOON J, *et al.* Role of gallium doping in dramatically lowering Amorphous-Oxide processing temperatures for solution-derived indium zinc oxide thin-film transistors [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(12): 1346-1350.
- [26] CHOI C H, HAN S Y, SU Y W, *et al.* Fabrication of high-performance, low-temperature solution processed amorphous indium oxide thin-film transistors using a volatile nitrate precursor [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(4): 854-860.
- [27] JUN T, SONG K, JUNG Y, *et al.* Bias stress stable aqueous solution derived Y-doped ZnO thin film transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(35): 13524-13529.
- [28] LI X F, XIN E L, ZHANG J H. Low-temperature solution-processed zirconium oxide gate insulators for thin-film transistors [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2013, 60(10): 3413-3416.
- [29] KAWAGUCHI H, TANIGUCHI M, KAWAI T. Control of threshold voltage and hysteresis in organic field-effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(9): 093305.
- [30] FORTUNATO E, BARQUINHA P, MARTINS R. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(22): 2945-2986.
- [31] GAO Y N, ZHANG J H, LI X F. Solution-processed zirconium oxide gate insulators for top gate and low operat-

- ing voltage thin-film transistor [J]. *J. Disp. Technol.*, 2015, 11(9): 764-767.
- [32] SEKINE T, IKEDA H, KOSAKAI A, *et al.* Improvement of mechanical durability on organic TFT with printed electrodes prepared from nanoparticle ink [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 294: 20-23.
- [33] 胡文华. 基于喷墨印刷的有机薄膜晶体管的研制——导电聚合物 PEDOT/PSS 薄膜的制备和表征[D]. 无锡: 江南大学, 2009: 6, 7-8, 8-9.
- HU W H. Research on OTFT based on ink-jet printing-preparation and characterization of conducting polymer PEDOT/PSS thin film [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009: 6, 7-8, 8-9. (in Chinese)
- [34] LIU Z C, SU Y, VARAHRAMYAN K. Inkjet-printed silver conductors using silver nitrate ink and their electrical contacts with conducting polymers [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 478(1/2): 275-279.
- [35] GALAGAN Y, RUBINGH J E J M, ANDRIESEN R, *et al.* ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids [J]. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2011, 95(5): 1339-1343.
- [36] 王东, 刘红缨, 贺军辉, 等. 旋涂法制备功能薄膜的研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2012, 30(2): 91-101.
- WANG D, LIU H Y, HE J H, *et al.* Progress in preparation of functional films by spin-coating [J]. *Imaging Sci. Photochem.*, 2012, 30(2): 91-101. (in Chinese)
- [37] SEKINE T, IKEDA H, KOSAKAI A, *et al.* Improvement of mechanical durability on organic TFT with printed electrodes prepared from nanoparticle ink [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 294: 20-23.
- [38] BAE E J, KANG Y H, HAN M, *et al.* Soluble oxide gate dielectrics prepared using the self-combustion reaction for high-performance thin-film transistors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(28): 5695-5703.
- [39] LEE K H, HAN S W, PARK J H, *et al.* Low temperature fabrication of metal oxide thin film transistors formed by a heated aqueous precursor solution [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, 55(1): 010304.
- [40] HEO J S, JO J W, KANG J G, *et al.* Water-mediated photochemical treatments for low-temperature passivation of metal-oxide thin-film transistors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(16): 10403-10412.
- [41] RIM Y S, JEONG W H, KIM D L, *et al.* Simultaneous modification of pyrolysis and densification for low-temperature solution-processed flexible oxide thin-film transistors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(25): 12491-12497.
- [42] KIM Y K, AHN C H, YUN M G, *et al.* Periodically pulsed wet annealing approach for low-temperature processable amorphous InGaZnO thin film transistors with high electrical performance and ultrathin thickness [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 26287.
- [43] HWANG Y H, SEO J S, YUN J M, *et al.* An 'aqueous route' for the fabrication of low-temperature-processable oxide flexible transparent thin-film transistors on plastic substrates [J]. *NPG Asia Mater.*, 2013, 5(4): e45.
- [44] KIM S H, KANG I, KIM Y G, *et al.* High performance ink-jet printed diketopyrrolopyrrole-based copolymer thin-film transistors using a solution-processed aluminium oxide dielectric on a flexible substrate [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(13): 2408-2411.
- [45] PARK J H, LEE S J, LEE T I, *et al.* All-solution-processed, transparent thin-film transistors based on metal oxides and single-walled carbon nanotubes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(9): 1840-1845.
- [46] XU H, LUO D X, LI M, *et al.* A flexible AMOLED display on the PEN substrate driven by oxide thin-film transistors using anodized aluminium oxide as dielectric [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(7): 1255-1259.
- [47] REYES P I, KU C J, DUAN Z Q, *et al.* ZnO thin film transistor immunosensor with high sensitivity and selectivity [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(17): 173702.
- [48] KIM S J, KIM B, JUNG J, *et al.* Artificial DNA nanostructure detection using solution-processed In-Ga-Zn-O thin-film transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(10): 103702.
- [49] PARK J S, JEONG J K, CHUNG H J, *et al.* Electronic transport properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide semiconductor upon exposure to water [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(7): 072104.
- [50] KANG D H, LIM H, KIM C, *et al.* Amorphous gallium indium zinc oxide thin film transistors: sensitive to oxygen molecules [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(19): 192101.
- [51] YAMAZOE N, FUCHIGAMI J, KISHIKAWA M, *et al.* Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂ [J]. *Surf. Sci.*, 1979, 86: 335-344.
- [52] KIM S J, JUNG J, YOON D H, *et al.* The effect of various solvents on the back channel of solution-processed In

- Ga - Zn - O thin-film transistors intended for biosensor applications [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2013, 46(3): 035102.
- [53] KWON D H, KIM K M, JANG J H, *et al.* Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5(2): 148-153.
- [54] PARK J, BIJU K P, JUNG S, *et al.* Multibit operation of TiO_x -based ReRAM by Schottky barrier height engineering [J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2011, 32(4): 476-478.
- [55] SON J Y, SHIN Y H, KIM H, *et al.* NiO resistive random access memory nanocapacitor array on graphene [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(5): 2655-2658.
- [56] CAO X, LI X M, GAO X D, *et al.* All-ZnO-based transparent resistance random access memory device fully fabricated at room temperature [J]. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2011, 44(25): 255104.
- [57] KIM S, MOON H, GUPTA D, *et al.* Resistive switching characteristics of Sol - Gel zinc oxide films for flexible memory applications [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2009, 56(4): 696-699.
- [58] SON J Y, KIM D Y, KIM H, *et al.* A HfO_2 thin film resistive switch based on conducting atomic force microscopy [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, 14(8): H311-H313.
- [59] YANG M K, PARK J W, KO T K, *et al.* Bipolar resistive switching behavior in $\text{Ti}/\text{MnO}_2/\text{Pt}$ structure for non-volatile memory devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(4): 042105.
- [60] KIM A, SONG K, KIM Y, *et al.* All solution-processed, fully transparent resistive memory devices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, 3(11): 4525-4530.
- [61] BAK J Y, YOON S M. Nonvolatile memory characteristics of thin-film transistors using hybrid gate stack composed of solution-processed indium-zinc-silicon oxide active channel and organic ferroelectric gate insulator [J]. *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, 2013, 31(4): 040601.

作者简介: 钟云肖(1995—),男,广西北海人,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail:2544947313@qq.com

导师简介: 宁洪龙(1971—),男,湖南株洲人,博士,研究员,主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail:ninghl@scut.edu.cn